

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345107

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/90

C22C 5/04

H01M 4/92

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

247558

(22)Date of filing : 17.08.2000 (72)Inventor : KATO MIKIO

(30)Priority

Priority 2000088842 Priority 28.03.2000 Priority JP

number : date : country :

(54) CATHODE CATALYST FOR FUEL CELL AND FUEL CELL USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst having remarkably higher durability than a conventional catalyst and to provide a fuel cell with less deterioration even after long operation by effectively using this catalyst.

SOLUTION: A cathode catalyst of a phosphoric acid fuel cell is formed with an alloy of platinum and cobalt, containing platinum 67%-75%. The cathode catalyst made from the alloy of platinum and cobalt is used in the cathode catalyst of a unit cell to be arranged in the position apart from a cooling plate of the phosphoric acid fuel cell and having relatively higher temperature.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-345107
(P2001-345107A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| H 0 1 M 4/90 | | H 0 1 M 4/90 | M 5 H 0 1 8 |
| C 2 2 C 5/04 | | C 2 2 C 5/04 | |
| H 0 1 M 4/92 | | H 0 1 M 4/92 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2000-247558 (P2000-247558) | (71) 出願人 | 000005234 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成12年8月17日 (2000. 8. 17) | (72) 発明者 | 加藤 幹夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式 会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-88842 (P2000-88842) | (74) 代理人 | 100088339 弁理士 篠部 正治 |
| (32) 優先日 | 平成12年3月28日 (2000. 3. 28) | Fターム (参考) | 5H018 AA04 AS03 EE03 EE08 EE10 HH05 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

(54) 【発明の名称】 燃料電池用カソード触媒およびそれを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】従来の触媒に比較して著しく耐久性に優れた触媒を得る。さらにこの触媒を効果的に用いた長時間運転を行っても劣化の少ない燃料電池を得る。

【解決手段】リン酸型燃料電池のカソード触媒を白金とコバルトの合金より形成し、かつその白金の割合を67%以上75%以下とする。また、リン酸型燃料電池の冷却板から離れた相対的に温度の高い位置に配される単セルのカソード触媒に、上記の白金とコバルトの合金よりなるカソード触媒を用いる。

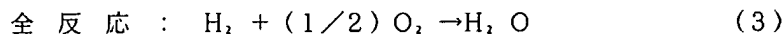
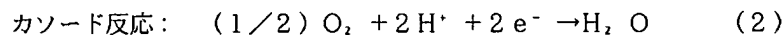
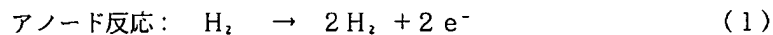
【特許請求の範囲】

【請求項1】白金とコバルトの合金よりなり、白金の割合が原子比で67%以上75%以下である燃料電池用カソード触媒。

【請求項2】白金とコバルトと他の少なくとも1種類の卑金属元素の合金よりなり、該卑金属元素が周期表の8A族または3B族の元素であり、白金の割合が原子比で67%以上75%以下である燃料電池用カソード触媒。

【請求項3】複数の単セルを積層し、その間に冷媒により冷却される冷却板を介在させて構成される燃料電池において、冷却板から離れた相対的に温度の高い位置に配される単セルのカソード触媒に、請求項1または請求項2に記載の燃料電池用カソード触媒を用いた燃料電池。

【請求項4】複数の単セルを積層し、その間に冷媒により冷却される冷却板を介在させて構成される燃料電池において、単セルの面内の、冷却板中の冷媒の下流側に位*



(1)式に示したように、アノード側では、電極内に配された触媒の作用によって水素がプロトン(H⁺)と電子に解離する。ここで生成したプロトンは、アノードとカソードとの間に配された電解質中をカソードに向かって移動する。また、電子は外部回路を通してカソードに移動し、外部回路にエネルギーが供給される。一方、カソード側では、(2)式に示したように、電極中に配された触媒の作用によって、供給された酸素とアノードから移動してきたプロトンおよび電子が反応して水が生成される。全体としては、(3)式に示したように、水素と酸素から水を生成する反応が起こる。

【0004】燃料電池から出力を得るためには、上記の(1)式、および(2)式の反応がスムーズに起こることが必要である。しかしながら、双方の電極における反応速度を比較すると、カソード反応はアノード反応に比べて桁違いに遅く、したがって、リン酸型燃料電池ではカソード反応が電池全体の反応速度を規制することとなる。このため、リン酸型燃料電池に用いる触媒の開発はカソードに用いる触媒に重点をおいて進められてきた。

【0005】リン酸型燃料電池のカソード反応には白金が触媒として優れた活性を示すことが早くから知られており、燃料電池開発の初期には白金黒が触媒として用いられてきた。しかしながら、白金黒は超微粒子と言われる高い表面積を有する粒子を生成させることが困難であり、また仮にそのような超微粒子を調整したとしても、リン酸型燃料電池の運転条件、例えば、約200℃の運転温度で基準電極(RHE: Reference Hydrogen Electrode)に対して600～800mVの条件に曝すと、白金黒の微粒子は凝縮し、比表面積(重量当たりの表面積)が初期の値に比べて小さくなり、燃料電池としての性能が低下するという問題があった。このため、白金黒に比べて

* 置する相対的に温度の高い部位のカソード触媒に、請求項1または請求項2に記載の燃料電池用カソード触媒を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸型燃料電池に用いられるカソード触媒、ならびに本カソード触媒を用いて構成される燃料電池に関する。

【0002】

10 【従来の技術】電解質に濃厚リン酸溶液を用いるリン酸型燃料電池に燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして酸素を供給して運転すると、アノード(燃料極)およびカソード(酸化剤極)では以下の反応が起こる。

【0003】

【化1】

20 比表面積を高く(すなわち、白金の粒子径を小さく)、かつ上記のごとき運転条件下でも長期にわたって高い比表面積が維持される材料の開発が進められ、例えばカーボンブラック等の電子導電性を有する高比表面積の材料を担体とし、これに白金を担持させた白金担持触媒が開発されてきた。この種の白金担持触媒は白金黒触媒に比べてはるかに高い比表面積を有しており、表面積の大きな触媒を調製するという点においては一定の効果が得られたが、触媒の活性や長期にわたる安定性の点においては当業者が満足できるレベルの特性は得られなかった。

30 【0006】その後、これらの問題点を解決する手段として、上記のごとき白金単独の担持触媒に代わって、白金と種々の卑金属とにより構成される合金担持触媒の開発が進められるようになった。この合金担持触媒に用いる卑金属には、鉄、コバルト、ニッケル等の周期表8A族の遷移金属やアルミニウム、ガリウム等の周期表3B族の元素を中心として広範囲にわたる元素が検討されており、最近では、白金-卑金属の二元系にとどまらず、例えば、EP0386764公報に示されているように、三元系、四元系の触媒も報告されている。

40 【0007】このような経過のもとに開発された、カーボンブラックからなる担体に白金と卑金属とを担持させた白金合金担持触媒は、白金担持触媒に比べて高い触媒活性を有し、実用運転条件下での耐久性にも優れている。一般に、白金と卑金属との組成比が原子比で50:50に近い白金合金担持触媒が用いられている。なお、この種の白金合金担持触媒は、担体としてのカーボンブラックに白金を担持させ、さらに一種以上の卑金属を担持させ、その後、不活性雰囲気下で合金化のための熱処理を行って調製される。このようにして調製された白金合金担持触媒をX線回折測定によって調べれば、回折角

2θが白金担持触媒に比べて高角度側にシフトし、合金化された白金の格子定数が元の白金の格子定数 0.3923 nmより小さくなっていることが確認される。リン酸型燃料電池のカソードで生じる酸素還元の素反応段階においては、反応に関与する触媒に対して、ある理想的な白金～白金原子間距離を有することが要求され、白金合金担持触媒においては、白金を卑金属で合金化することにより白金の格子が縮み、その結果、格子定数が理想的な白金～白金原子間距離に近づき、白金担持触媒に比べて高い触媒活性を保持することになると考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のごとくに形成した白金合金担持触媒を用いたリン酸型燃料電池においても、当面の目標寿命である4万時間の運転を達成することは困難である。このため、従来のリン酸型燃料電池においては、運転に伴う触媒の活性の低下を考慮して余分の触媒を予め投入し、長時間運転を経過した後も所定の電池特性が得られるようにする方法が採られている。しかしながら、このように多量の触媒を予め投入すると燃料電池のコストが必然的に高くなり、当業者にとって満足すべきコストが実現できないという問題点がある。

【0009】本発明は上記のごとき従来のリン酸型燃料電池の触媒の問題点を考慮してなされたもので、その目的は、従来の触媒に比較して著しく耐久性に優れた燃料電池の触媒を提供し、さらにはこの触媒を効果的に用いた長時間運転を行っても劣化の少ないリン酸型燃料電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明においては、リン酸型燃料電池のカソード触媒を、

(1) 白金とコバルトの合金より形成し、かつ、白金の割合を原子比で67%以上75%以下とする。

(2) あるいは、白金とコバルトと他の少なくとも1種類の卑金属元素の合金より形成し、かつ、この該卑金属元素を周期表の8A族または3B族の元素とし、かつ、白金の割合を原子比で67%以上75%以下とする。また、複数の単セルを積層し、その間に冷媒により冷却される冷却板を介在させて構成されるリン酸型燃料電池において、

(3) 冷却板から離れた相対的に温度の高い位置に配される単セルのカソード触媒に、上記の(1)または

(2)のごとき燃料電池用カソード触媒を用いることとする。

(4) また、単セルの面内の、冷却板中の冷媒の下流側に位置する相対的に温度の高い部位のカソード触媒に、上記の(1)または(2)のごとき燃料電池用カソード触媒を用いることとする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の燃料電池用カソード触媒の実施例とこれを組み込んだ燃料電池の電池特性を以下に示す。

<実施例1>本実施例の燃料電池用カソード触媒は、白金とコバルトの合金よりなり、白金の割合が原子比で75%に調製された触媒である。本触媒は、以下のごとき工程により製造される。

【0012】まず最初に、黒鉛化処理したカーボンブラック 23.4 g を秤量し、これを脱イオン水 1000 mlに十分に分散させる。この後、最終的な白金担持量が20重量%となる塩化白金酸水溶液（白金換算で 6.0 g）を添加し、50℃で約1時間にわたって攪拌する。さらに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、溶液のpHをアルカリにした後に、適当量の硝酸水溶液を約1時間かけて徐々に添加する。この時、分散液の温度は 50℃に制御し、還元が均一に進むように十分攪拌しておく。1時間の還元工程の終了後、ケーキをろ過分離し、ろ液から塩素イオンが検出されなくなるまで脱イオン水で十分洗浄した後、凍結真空乾燥する。得られた白金担持触媒は、白金担持量が 20.4 重量%で、X線回折により求めた格子定数は 0.3923nmであった。なお、この種の白金担持触媒は他の周知の方法によっても製造することができる。

【0013】次に、上記の白金担持触媒に卑金属としてコバルトを添加して調整される触媒の製造工程について説明する。上記で得られた白金担持触媒を、再度脱イオン水1000 mlに分散させた後、コバルト換算で 0.6 gの硝酸コバルトを添加し、20℃で約1時間にわたって攪拌する。次いで、濃度約 29%のアンモニア水10 gを秤量し、これを脱イオン水 1000 mlで希釈したものを約1時間かけて加える。この後、ケーキをろ過分離し、ろ液のpHが7になるまで洗浄を繰り返す。得られた触媒は、乾燥した後、電気炉内にセットし、窒素雰囲気下、約 900℃の温度で2時間にわたり熱処理して合金化させる。このようにして得られた白金-コバルト合金触媒の組成は、化学分析の結果、白金が 20 重量%、コバルトが 2.0重量%、したがって、白金-コバルト合金に占める白金の割合が原子比で75%であり、X線回折により求めた格子定数は 0.3829nmであった。なお、この種の白金合金担持触媒は他の周知の方法によっても製造することができる。

【0014】<実施例2>本実施例の燃料電池用カソード触媒は、白金とコバルトの合金よりなり、白金の割合が原子比で67%に調製された触媒である。本触媒も、上記の実施例1の触媒と同様の工程により製造した。実施例1の場合との相違点は、白金担持触媒を製造する段階に用いられるカーボンブラックの量を 23.1 g（実施例1では 23.4 g）としたこと、また、得られた白金担持触媒にコバルトを添加する際に用いる硝酸コバルトの量を 0.9 g（実施例1では 0.6 g）としたことにある。

【0015】図1は、上記の実施例1および実施例2で

得られた燃料電池用カソード触媒を用いて有効面積 30 cm² の小型セルを構成し、運転温度 200°Cにおいて約 3000時間にわたって連続運転した際の端子電圧の変化を示した特性図である。図中に●印で示した比較例 1 は、従来より用いられている白金対コバルトの割合が 50 : 50 の白金合金触媒での特性である。なお、この白金合金触媒は、実施例 1 の工程において、白金担持触媒を製造する段階に用いられるカーボンブラックの量を 22.2 g (実施例 1 では 23.4 g) とし、また、得られた白金担持触媒にコバルトを添加する際に用いる硝酸コバルト

【0016】図 1 から明らかなように、実施例 1 および実施例 2 の燃料電池用カソード触媒を用いた小型セルの端子電圧の低下は、白金対コバルトの割合が原子比で 50 : 50 の白金合金触媒である比較例 1 の燃料電池用カソード触媒を用いた小型セルの端子電圧の低下に比べて明らかに小さく、白金の割合を増加し、原子比で 75 % あるいは 67 % とした本発明の触媒が活性および耐久性の点で従来の触媒より優れていることがわかる。

【0017】また、上記の各小型セルを約 3000 時間にわたって連続運転した後解体し、カソードを X 線回折してその結果を製造直後の X 線回折結果と比較したところ、比較例 1 の触媒においては白金単独のピークが新たに現れたが、実施例 1 および実施例 2 の触媒においては、いずれも製造直後と大きな差はなかった。図 2 は、実施例 1 および実施例 2 のごとく製造した触媒、ならびに従来のごとく白金対コバルトの割合が 50 : 50 の白金合金触媒 (比較例 1) の触媒を組み込んだ小型セルを種々の運転温度で運転した際の特性劣化率、すなわち経過時間に対する特性低下の割合を示す特性図である。

【0018】図 2 から明らかなように、白金の割合が原子比で 50 % の白金合金触媒である比較例 1 の燃料電池用カソード触媒を用いた小型セルの場合には、運転温度が高くなるほど特性劣化率が急激に増大しているが、白金の割合が原子比で 67 % の実施例 2 の場合には高温領域での特性劣化率が大幅に低下しており、特に白金の割合を原子比で 75 % に増大させた実施例 1 においては、極めて低いレベルに抑えられていることがわかる。すな

わち、本発明の触媒は、運転温度が低い場合には従来の触媒とほぼ同等の活性、耐久性 (耐熱性) を示すが、運転温度が高い場合には従来の触媒に比較して優れた活性、耐久性 (耐熱性) を示すと言える。

【0019】したがって、本発明の触媒を単にリン酸型燃料電池のカソード触媒として用いるばかりでなく、冷却板から離れた相対的に温度の高い位置に配される単セルのカソード触媒、あるいは、単セルの面内の、冷却板中の冷媒の下流側に位置する相対的に温度の高い部位のカソード触媒として上記の触媒を用いれば、特性劣化の少ないリン酸型燃料電池が形成されることとなる。

【0020】なお、上記の実施例においては、白金の割合が原子比で 75 % の白金合金触媒と 67 % の白金合金触媒を示したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、白金の割合が原子比で上記の範囲内にある白金合金触媒においても、さらには、白金とコバルトのほかに他の少なくとも 1 種類の卑金属元素、例えば周期表の 8 A 族または 3 B 族の元素を含む合金においても、その化学的特性から判断して、類似の性能が得られることは容易に類推される。

【0021】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明においては、

(1) リン酸型燃料電池のカソード触媒を請求項 1 あるいは請求項 2 のごとく構成することとしたので、合金相が安定化され、活性および耐久性に優れたカソード触媒が得られることとなった。

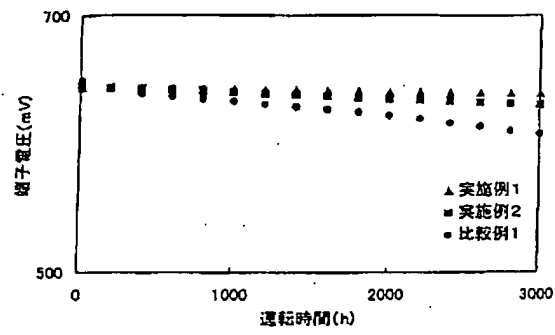
【0022】(2) また、リン酸型燃料電池を請求項 3 あるいは請求項 4 のごとく構成すれば、高温部分でのカソード触媒の劣化が抑制されるので、長時間にわたって運転しても特性の低下が少ないリン酸型燃料電池が得られることとなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 および実施例 2 のごとく製造したカソード触媒を用いた小型セルの端子電圧の経時変化を従来の触媒の場合と比較して示した特性図

【図 2】実施例 1 および実施例 2 のごとく製造したカソード触媒を用いた小型セルの特性劣化率の運転温度依存性を従来の触媒の場合と比較して示した特性図

【図1】



【図2】

